

**High purity ceramic oxide powder of particle size 1.0-500 nm - shows low deviation from mean particle size lying within a narrow range, being composed of metal oxide(s), e.g. 2-alumina and zirconium oxide**

**Publication number:** DE4214724

**Publication date:** 1993-11-11

**Inventor:** KOENIG THEO DR (DE); FISTER DIETMAR DR (DE)

**Applicant:** STARCK H C GMBH CO KG (DE)

**Classification:**

**- international:** *B01J2/00; B01J19/00; C01B13/22; C01F7/30; C01G1/02; C01G25/02; C04B35/48; C04B35/50; C04B35/626; B01J2/00; B01J19/00; C01B13/20; C01F7/00; C01G1/02; C01G25/00; C04B35/48; C04B35/50; C04B35/626; (IPC1-7): C04B35/00; B22F1/00; C04B35/10; C04B35/48; C04B35/50*

**- european:** C01B13/22; C01F7/30B; C01G25/02; C04B35/626; Y01N6/00

**Application number:** DE19924214724 19920504

**Priority number(s):** DE19924214724 19920504

**Also published as:**



US5384306 (A1)

JP6092712 (A)

**Report a data error here**

**Abstract of DE4214724**

A fine-grain ceramic oxide powder contains metal oxides, of Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La and/or Y (with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being alpha-type and SiO<sub>2</sub> crystalline) of particle size within the range 1.0 - 500 nm, whereby less than 1% of the individual particles deviate by more than 40% and no particles deviate by more than 60% from the mean particle size. Less than 1% of individual particles deviate by more than 20% and no particles deviate by more than 50% from the mean particle size. Esp. preferable is a powder in which less than 1% of the particles deviate by more than 10% and no particles deviate by more than 40% from the mean particle size. Particle size lies within the range 1-100 nm, pref. 1-50 nm.

USE/ADVANTAGE - High purity, fine-grain metallic powders are produced on a technical (min. 1 kg (claimed)). Their mechanical, electrical and magnetic properties make them suitable for the mfr. of e.g. novel sensors and ceramics for cutting tools.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 14 724 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 14 724.7  
㉑ Anmeldetag: 4. 5. 92  
㉒ Offenlegungstag: 11. 11. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 04 B 35/00**  
B 22 F 1/00  
C 04 B 35/10  
C 04 B 35/48  
C 04 B 35/50

**DE 42 14 724 A 1**

㉔ Anmelder:  
H.C. Starck GmbH & Co KG, 38642 Goslar, DE  
  
㉕ Vertreter:  
Steiling, L., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Ass., 5090  
Leverkusen

㉖ Erfinder:  
König, Theo, Dr., 7887 Laufenburg, DE; Fister,  
Dietmar, Dr., 7886 Murg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Feinteiliges Oxid-Keramikpulver

㉘ Die Erfindung betrifft feinteilige Oxid-Keramikpulver der  
Metalloxide MeO, wobei  
Me = Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La und/oder Y ist,  
wobei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der  $\alpha$ -Phase und SiO<sub>2</sub> kristallin  
vorliegt.

**DE 42 14 724 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige Oxid-Keramikpulver der Metalloxide MeO, wobei Me = Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La und/oder Y ist, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der  $\alpha$ -Phase und  $\text{SiO}_2$  kristallin vorliegt.

Für die mechanischen Eigenschaften von pulverkeramisch hergestellten Bauteilen sind die Eigenschaften der Ausgangspulver von entscheidender Bedeutung. Insbesondere eine enge Teilchengrößenverteilung, hohe Pulverreinheit und fehlende Grobkornanteile bzw. Agglomerate wirken sich positiv auf die Eigenschaften entsprechender Bauteile aus.

Zur technischen Herstellung von feinen Metall- und Keramikpulvern sind zahlreiche Verfahren bekannt geworden.

Neben den rein mechanischen Zerkleinerungs- und Klassierverfahren, die den Nachteil haben, daß nur Pulver bis zu einer bestimmten Feinheit und mit relativ breiter Kornverteilung herstellbar sind, wurden auch eine Vielzahl von Verfahren zur Abscheidung aus der Gasphase vorgeschlagen.

Durch zum Teil sehr kleine Energiequellen, wie z. B. thermisches Plasma oder Laserstrahl, oder bei turbulenten Flammen, wie z. B. einem Chlorknallgasbrenner, ist die Kornverteilung und Korngröße der hergestellten Pulver nicht exakt steuerbar, und üblicherweise führen die Reaktionsbedingungen zu einer breiten Kornverteilung sowie zum Auftreten von Einzelteilchen, deren Durchmesser ein Vielfaches der Durchschnittskorngröße beträgt.

Nach dem derzeit bekannt gewordenen großtechnischen Pulverherstellungsverfahren ist es kaum oder nur sehr schwer möglich, Pulver mit Durchschnittskorngrößen von  $< 0,5 \mu\text{m}$ , gemessen nach FSSS (und nicht Einzelteilchengröße), herzustellen. Bei diesen konventionell hergestellten feinen Pulvern läßt es sich praktisch nicht ausschließen, daß ein gewisser Prozentsatz an Grobkorn im Material enthalten ist, der sich schädlich auf die mechanischen Eigenschaften daraus hergestellter Bauteile auswirkt. Auch erhält man bei herkömmlichen Mahlverfahren eine sehr breite Kornverteilung, die bei diesen Pulvern auch nicht durch Sichtschritte wesentlich eingeengt werden kann.

Bisher bekannt gewordene Verfahren zur Herstellung von Feinstpulvern über die Gasphase arbeiten zum Teil zweistufig, wobei die zweite Stufe dazu dient, das mehr oder weniger amorphe Zwischenprodukt in kristalline Form überzuführen und unerwünschte Nebenprodukte aus der Reaktion abzutrennen.

Andere Gasphasenverfahren arbeiten nicht mit einem strömungstechnisch optimierten Heißwandreaktor, sondern verwenden zur Umsetzung eine Plasmaflamme oder andere Energieträger wie Laserstrahlen. Nachteile dieser Verfahren sind im wesentlichen die in der Praxis nicht kontrollierbaren Reaktionsbedingungen in verschiedenen Bereichen der Reaktionszone mit sehr großen Temperaturgradienten und/oder turbulenten Strömungen. Dadurch entstehen Pulver mit breiter Kornverteilung.

Es sind zahlreiche Vorschläge für Verfahren zur Herstellung von Feinsthartstoffpulvern gemacht worden, die aber alle mit Nachteilen behaftet sind. So weist auch das in der US-A 4.994.107 offenbarte Verfahren, in dem ein Rohrreaktor zur Herstellung gleichmäßiger, nicht agglomerierter Pulver beschrieben wird, erhebliche Nachteile für die Praxis auf. Wegen der Mischung aller Reaktionspartner vor der heißen Zone findet kein defi-

nierter Beginn der Keimbildungsreaktion statt. Auch können Wandreaktionen nicht verhindert werden. Dadurch erhöht sich die Gefahr, daß große Teilchen in das sonst feine Pulver gelangen und nicht mehr entfernt werden können.

Die EP-A 0 379 910 beschreibt ein Zweistufenverfahren zur Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aus der Gasphase, bei dem das Ausgangshalogenid flüssig über eine Zweistoffdüse in den Reaktorraum eingeblasen wird. Auch nach diesem Verfahren ist die Bereitstellung eines befriedigenden Pulvers nicht möglich.

Andere Vorschläge zur Herstellung von sehr feinen gleichmäßigen Pulvern sind die Umsetzung in Unterdruck, aber auch verschiedene Sol-Gel-Verfahren. Auch diese Vorschläge weisen Nachteile, wie Mehrstufigkeit, schlechte Steuerbarkeit der Korngröße, Kornverteilung und Chargenbetrieb, auf.

Auch die vorgeschlagenen Plasma-, Laser- oder Explosionsverfahren (EP-A 0 152 957, EP-A 0 151 490) weisen die genannten Nachteile auf.

Auch die Herstellung von feinen Pulvern durch speziell geführte magnesiothermische Umsetzung der entsprechenden Metallchloride zur Herstellung von z. B. TiN oder TiC erreicht nicht die Feinheit und Gleichmäßigkeit der nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Pulver (G.W. Elger, Met. Transactions 20 B, 8, 1989, S. 493—497).

Ebenso entsprechen die in US-A 4 642 207, US-A 4 689 075, EP-A 152 957 und EP-A 151 490 offenbarten Verfahren, die das Verdampfen von Metall durch Lichtbogen- oder Elektronenstrahl sowie Reaktion gasförmiger Reaktionspartner in einer Glimmentladung betreffen, nicht den Anforderungen an ein unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu betreibendes Verfahren zur Herstellung von sehr gleichmäßigen und sehr feinen Pulvern.

Feinteiliges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches nicht in der  $\alpha$ -Phase vorliegt, ist über das Sol-Gel-Verfahren erhältlich, nicht-kristallines  $\text{SiO}_2$  über die Chlorierung.

Auf der Suche nach Oxidkeramiken mit verbesserten mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften werden immer feinere Oxid-Keramikpulver verlangt.

Nach dem Edalgaskondensationsverfahren ist zuvor die Herstellung feinsten Oxid-Keramikpulver im Nanometer-Bereich möglich. Hierbei können allerdings nur Mengen im Milligramm-Bereich hergestellt werden. Auch fallen sie nicht in enger Teilchengrößenverteilung an.

Aufgabe dieser Erfindung ist somit die Bereitstellung von Pulvern, welche die beschriebenen Nachteile der Pulver des Standes der Technik nicht aufweisen.

Es wurden nun Pulver gefunden, welche diese Forderungen erfüllen. Diese Pulver sind Gegenstand dieser Erfindung.

Gegenstand dieser Erfindung sind somit feinteilige Oxid-Keramikpulver der Metalloxide MeO, wobei Me = Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La und/oder Y ist, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der  $\alpha$ -Phase und  $\text{SiO}_2$  kristallin vorliegt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine Partikelgröße zwischen 1,0 nm und 500 nm aufweisen und weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60% von der mittleren Korngröße aufweisen.

Bevorzugt weisen weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 20% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 50% von der

mittleren Korngröße auf, besonders weisen weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 10% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40% von der mittleren Korngröße auf.

Die erfindungsgemäßen Pulver haben bevorzugt Partikelgrößen von 1 bis kleiner 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm.

Bevorzugte Pulver im Sinne dieser Erfindung sind  $ZrO_2$  oder  $\alpha-Al_2O_3$ .

Die erfindungsgemäßen Pulver weisen eine hohe Reinheit auf. So beträgt die Summe ihrer Verunreinigungen kleiner als 5000 ppm, bevorzugt kleiner als 1000 ppm.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe ihrer Verunreinigungen kleiner als 200 ppm.

Die erfindungsgemäßen Pulver sind im technischen Maßstab erhältlich und liegen somit bevorzugt in Mengen von mehr als 1 kg vor.

Die erfindungsgemäßen Pulver sind erhältlich in einem Verfahren zur Herstellung feinteiliger Keramikpulver durch Reaktion entsprechender Metallverbindungen und entsprechender Reaktionspartner in der Gasphase -CVR-, wobei die Metallverbindung(en) und die weiteren Reaktionspartner in einem Reaktor im gasförmigen Zustand zur Reaktion gebracht, direkt aus der Gasphase homogen unter Ausschluß jeglicher Wandreaktion auskondensiert und anschließend vom Reaktionsmedium abgetrennt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metallverbindungen und die Reaktionspartner getrennt voneinander mindestens mit Reaktionstemperatur in den Reaktor eingebracht werden. Für den Fall, daß mehrere Metallverbindungen und/oder Reaktionspartner eingebracht werden sollen, sind die jeweiligen Gasmischungen so zu wählen, daß während des Aufheizens keine Reaktion auftritt, die zu festen Reaktionsprodukten führt. Besonders vorteilhaft läßt sich dieses Verfahren in einem Rohrreaktor durchführen. Es ist besonders günstig, wenn die Metallverbindungen, die Reaktionspartner und die Produktpartikel den Reaktor laminar durchströmen.

Durch das getrennte Vorerhitzen der Prozeßgase auf mindestens Reaktionstemperatur läßt sich der Ort der Keimbildung eingrenzen. Die laminare Strömung im Reaktor stellt eine enge Verweilzeitverteilung der Keime bzw. der Partikel sicher. Auf diese Weise läßt sich eine sehr enge Korngrößenverteilung erreichen.

Bevorzugt sollten somit die Metallverbindungen und die Reaktionspartner als koaxiale laminare Teilströme in den Reaktor eingebracht werden.

Um jedoch die Durchmischung der beiden koaxialen Teilströme sicherzustellen, wird durch Einbau eines Störkörpers in der sonst streng laminaren Strömung eine in Intensität und Aufweitung definierte Karman'sche Wirbelstraße erzeugt.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens besteht also darin, daß die koaxialen, laminaren Teilströme der Metallverbindung(en) und der Reaktionspartner mittels einer Karman'schen Wirbelstraße in definierter Weise vermischt werden.

Um die energetisch stark bevorzugte Abscheidung der Reaktionsteilnehmer an der Reaktorwand zu verhindern, wird bevorzugt das Reaktionsmedium von der Reaktorwand durch eine Inertgasschicht abgeschirmt. Dies kann dadurch erfolgen, daß durch speziell geformte Ringspalte in der Reaktorwand ein Inertgasstrom eingebracht wird, der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt. Die im Reaktor durch eine homo-

gene Abscheidung aus der Gasphase bei typischen Verweilzeiten zwischen 10 und 300 msec entstandenen Keramikpulverpartikel verlassen diesen gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten (z. B. HCl), den nicht umgesetzten Reaktanten und den Inertgasen, die als Trägergas, Spülgas und zum Zwecke der Verminderung der HCl-Adsorption eingeblasen werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Ausbeuten, bezogen auf die Metallkomponente, von bis zu 100% erzielbar.

Vorzugsweise wird dann die Abtrennung der Metall- oder Keramikpulver bei Temperaturen oberhalb der Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der eingesetzten Metallverbindungen, Reaktionspartner und/oder während der Reaktion gebildeten Zwangsanfallsprodukte vorgenommen. Die Abtrennung kann dabei vorteilhaft in einem Rückblasfilter vorgenommen werden. Wenn dieser bei hohen Temperaturen von z.B. 600°C betrieben wird, kann die Adsorption der Gase, insbesondere der nicht inertten Gase wie HCl,  $NH_3$ ,  $TiCl_4$  usw., an der sehr großen Oberfläche der Keramik- oder Metallpulver gering gehalten werden. Insbesondere wird bei der Herstellung von Nitriden die Bildung von  $NH_4Cl$  verhindert (größer als 350°C).

Die noch verbliebenen, an den Pulveroberflächen adsorbierten störenden Substanzen können in einem nachgeschalteten Vakuumbehälter weiter entfernt werden, vorzugsweise wieder bei Temperaturen von ca. 600°C. Die fertigen Pulver sollten dann unter Luftausschluß aus der Anlage ausgetragen werden.

Bevorzugte Metallverbindungen im Sinne dieser Erfindung sind eine oder mehrere aus der Gruppe  $BCl_3$ , Borsäureester, Borane,  $SiCl_4$ , andere Chlorsilane, Silane, Metallhalogenide, teilweise hydrierte Metallhalogenide, Metallhydride, Metallalkoholate, Metallalkyle, Metallamide, Metallazide, Metallboranate und Metallocarbonyle.

Bevorzugte weitere Reaktionspartner sind einer oder mehrere aus der Gruppe  $H_2$ ,  $NH_3$ , Hydrazin, Amine,  $CH_4$ , andere Alkane, Alkene, Alkine, Aryle,  $O_2$ , Luft,  $BCl_3$ , Borsäureester, Borane,  $SiCl_4$ , andere Chlorsilane und Silane.

Die erfindungsgemäßen Pulver können als nano- oder mikrodisperse (kristallin oder amorph) Keramikpulver hergestellt werden, wobei die Keramikpulver bevorzugt Oxide der Elemente Al, Si, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, La, Y oder Kombinationen davon sind.

Es ist möglich, nach diesem Verfahren Keramikpulver mit einer einstellbaren Partikelgröße zwischen 1 und 3000 nm (3  $\mu m$ ) herzustellen, die eine extrem enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Teilchen ist das vollständige Fehlen von Partikeln, die wesentlich größer als die Durchschnittskorngröße sind.

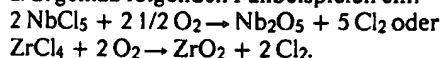
Weitere Charakteristika der Pulver sind ihre hohe Reinheit, hohe Oberflächenreinheit und gute Reproduzierbarkeit.

Je nach Korngröße und Stoff können die nichttoxischen Pulver sehr luftempfindlich bis pyrophor sein. Um diese Eigenschaft zu beseitigen, können diese Pulver in definierter Weise durch Beaufschlagen mit Gas/Dampfgemischen oberflächenmodifiziert werden.

Fig. 1 ist die schematische Darstellung einer Vorrichtung, mit der dieses Verfahren durchführbar ist. Anhand der Fig. 1 wird im folgenden die Durchführung dieses Verfahrens erläutert. Die dabei explizit genannten Verfahrens-, Stoff- und/oder Vorrichtungsparemeter stellen dabei nur ausgewählte Möglichkeiten von vielen dar

und schränken somit die Erfindung nicht ein.

Die festen, flüssigen oder gasförmigen Metallverbindungen werden in einen außerhalb angebrachten Verdampfer (1) oder einen innerhalb des Hochtemperatur-ofens angebrachten Verdampfer (1a) dosiert, dort bei Temperaturen von 200°C bis 2000°C verdampft und mit einem inerten Trägergas (N<sub>2</sub>, Ar oder He) in den Gasvorerhitzer (2a) transportiert. Die weiteren Reaktionspartner (3) wie Luft und/oder Sauerstoff werden ebenfalls in einem Gasvorwärmer (2) erhitzt. Vor Eintritt in den Rohrreaktor (4) werden die aus den Gasvorwärmern (2) austretenden turbulenten Einzelstromfäden in einer Düse (5) zu zwei coaxialen, laminaren und rotationssymmetrischen Stromfäden geformt. Im Rohrreaktor (4) durchmischen sich der mittlere Stromfaden (6), der die Metallkomponente enthält, und der umhüllende Stromfaden (7), der die restlichen Reaktionspartner enthält, unter definierten Bedingungen. Dabei tritt die Reaktion bei Temperaturen zwischen 500°C und 2000°C z. B. gemäß folgenden Fallbeispielen ein:



Um die Durchmischung der beiden coaxialen Stromfäden sicherzustellen, kann durch Einbau eines Störkörpers (17) in der ansonsten streng laminaren Strömung eine Karman'sche Wirbelstraße erzeugt werden. Die beiden coaxialen Stromfäden werden am Düsenaustritt durch einen schwachen Inertgasstrom (16) getrennt, um Anwachsungen an der Düse (5) zu verhindern.

Um die energetisch stark bevorzugte heterogene Abscheidung dieser Stoffe an der heißen Reaktorwand zu unterbinden, wird diese durch Ringspalte (8) hindurch mit einem Inertgasstrom (9) (N<sub>2</sub>, Ar oder He), der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt, gespült. Die im Reaktor durch eine homogene Abscheidung aus der Gasphase entstandenen Keramikpulverpartikel verlassen diesen gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten (z. B. HCl), den Inertgasen und den nicht umgesetzten Reaktanden und gelangen direkt in einen Rückblasfilter (10), in dem sie abgeschieden werden. Der Rückblasfilter (10) wird bei Temperaturen zwischen 300°C und 1000°C betrieben, wodurch die Adsorption der Gase, insbesondere der nichtinerten Gase wie HCl und TiCl<sub>4</sub>, an der sehr großen Oberfläche dieser Pulver auf einem niedrigen Niveau gehalten wird. In einem anschließenden Behälter (11) werden die Reste der adsorbierten Gase auf den Pulvern durch bevorzugt wechselweises Anlegen von Vakuum und Fluten mit verschiedenen Gasen bei 300°C bis 1000°C weiter reduziert. Gute Wirkungen werden erzielt, wenn Gase wie N<sub>2</sub>, Ar oder Kr eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird SF<sub>6</sub> eingesetzt.

Nach diesem Verfahren ist auch die Herstellung metastabiler Stoffsysteme und Partikel mit Kern/Mantel-Strukturen möglich. Dabei werden metastabile Stoffsysteme durch Einstellung sehr hoher Abkühlgeschwindigkeiten im unteren Teil des Reaktors erhalten.

Die Partikel mit Kern/Mantel-Struktur werden erhalten, indem im unteren Teil des Reaktors zusätzliche Reaktionsgase eingebracht werden.

Aus dem Evakuierbehälter (11) gelangen die Pulver in den Abkühlbehälter (12), bevor sie durch die Schleuse (13) in den Sammel- und Versandbehälter (14) gelangen. In dem Abkühlbehälter (12) können durch Einblasen verschiedener Gas/Dampf-Gemische die Partikeloberflächen in definierter Weise oberflächenmodifiziert werden.

Als Werkstoff für diejenigen Bauteile, die Temperatu-

ren bis 2000°C und mehr ausgesetzt sind, wie Wärmetauscher (2) und (3), Düse (5), Reaktor (4) und Reaktorhüllrohr (15), kann bevorzugt beschichteter Graphit, insbesondere Feinkorngraphit, eingesetzt werden. Eine Beschichtung kann z. B. erforderlich sein, wenn die notwendige chemische Beständigkeit des Graphits gegen die eingesetzten Gase wie Metallchloride, HCl, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, bei den gegebenen Temperaturen nicht ausreichend ist oder wenn die Erosion bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (0,5–50 m/sec) ganz erheblich ist oder wenn die Gasdichtigkeit des Graphits dadurch erhöht werden kann oder wenn die Oberflächenrauigkeit der Reaktorbauteile damit herabgesetzt werden kann.

Als Schichten können z. B. SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ni (nur bis 1200°C) eingesetzt werden. Auch Kombinationen verschiedener Schichten, z. B. mit "arteigener" Deckschicht, sind möglich. Diese Schichten können vorteilhaft mittels CVD, Plasmaspritzen und Elektrolyse (Ni) aufgebracht werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver bieten sich für diese Teile oxidkeramische Werkstoffe an. Wenn nur niedrige Temperaturen notwendig sind, ist auch der Einsatz metallischer Werkstoffe möglich.

Zur Einstellung der Partikelgrößen der Keramikpulver können gleichzeitig drei Vorgehensweisen eingesetzt werden:

- Einstellen eines bestimmten Verhältnisses der Reaktions- und Inertgase.
- Einstellen eines bestimmten Druckes.
- Einstellen eines bestimmten Temperatur-Verweilzeit-Profils längs der Reaktorachse.

Das Temperatur-Verweilzeit-Profil wird wie folgt eingestellt:

- Durch zwei oder mehrere Heizzonen vom Beginn der Gasvorwärmer (2) bis zum Ende des Rohrreaktors (4).
- Durch Variation des Reaktorquerschnitts entlang seiner Längsachse.
- Durch Variation der Gasdurchsätze und damit bei vorgegebenem Reaktorquerschnitt der Strömungsgeschwindigkeiten.

Ein wesentlicher Vorteil der Variierbarkeit des Temperatur-Verweilzeit-Profils ist die Möglichkeit der Entkopplung der Keimbildungszone von der Keimwachstumszone. Damit ist es möglich, für die Herstellung "gröberer" Pulver bei sehr niedriger Temperatur und kleiner Verweilzeit (d. h. kleiner Reaktorquerschnitt für eine bestimmte Länge) die Bildung von nur wenigen Keimen zuzulassen, die dann bei hoher Temperatur und großer Verweilzeit (großer Reaktorquerschnitt) zu "grogen" Partikeln aufwachsen können. Ebenso ist es möglich, "feine" Pulver herzustellen: in einem Bereich hoher Temperatur und relativ langer Verweilzeit wird die Bildung sehr vieler Keime erreicht, die im weiteren Reaktor bei niedrigen Temperaturen und kurzer Verweilzeit (kleiner Reaktorquerschnitt) nur noch gering aufwachsen. Die Einstellung sämtlicher Übergänge zwischen den hier qualitativ dargestellten Grenzfällen ist möglich.

Im Abkühlbehälter (12) ist durch Einblasen eines geeigneten Gas-/Dampf-Gemisches ein Oberflächentailoring der Pulver möglich. Die Partikeloberflächen dieser Keramikpulver können sowohl mit einer Schicht definierter Dicke aus geeigneten organischen Verbindun-

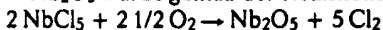
gen wie höhere Alkohole, Amine oder gleich Sinterhilfsmitteln wie Paraffine in einem inerten Trägergasstrom belegt werden. Die Beschichtung kann auch im Hinblick auf die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der Pulver durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen nanoskaligen Pulver eignen sich aufgrund ihrer mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften für die Herstellung von neuartigen Sensoren, Aktoren, Schneidkeramiken und Strukturkeramiken.

Im folgenden wird die Erfindung weiter beispielhaft erläutert, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

#### Beispiel 1

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurde gemäß der Reaktionsgleichung



in einer Apparatur gemäß Fig. 1 hergestellt. Als Sauerstoffträger wurde Luft im Überschuß eingesetzt.

Hierzu wurden 100 g/min  $\text{NbCl}_5$  (fest, Siedepunkt  $254^\circ\text{C}$ ) in den Verdampfer (1a) dosiert, verdampft und gemeinsam mit 50 NI/min  $\text{N}_2$  im Gasvorwärmer (2a) auf  $1250^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Luft (400 NI/min) wurden in den Gasvorwärmer (2) eingebracht. Die Reaktionspartner wurden getrennt voneinander auf eine Temperatur von etwa  $1200^\circ\text{C}$  vorerhitzt. Die Temperaturmessung erfolgte dabei mit einem W5Re-W26Re-Thermoelement (18) an der in Fig. 1 bezeichneten Stelle ( $1450^\circ\text{C}$ ). Vor Eintritt in das Reaktionsrohr (4) wurden die aus den Gasvorwärmern (2) austretenden turbulenten Einzelstromfäden in dem äußeren Teil der Düse (5) zu einem homogenen, rotationssymmetrischen und laminaren Ringstrom geformt. Der aus dem Gasvorwärmer (2a) austretende Gasstrom wurde ebenfalls in der Düse (5) laminarisiert und in die Ringströmung eingebracht. Die Düse (5) bestand dabei aus drei koaxial zueinander angeordneten Teildüsen. Aus der mittleren Teildüse trat ein Inertgasstrom (16) aus, der den Ort des Reaktionsbeginns, d. h. das Zusammentreffen der beiden Teilströme (6) und (7) von der Düse weg in das Reaktionsrohr verlegte. In dem inneren Stromfaden wurde mit dem Störkörper (17), mit einer kennzeichnenden Abmessung von 4,0 mm (in der Düsenlängsachse angeordnet), eine Karman'sche Wirbelstraße erzeugt. Das Reaktionsrohr hatte bei einer Gesamtlänge von 1100 mm am Düsenaustritt einen Innendurchmesser von 45 mm, 200 mm unterhalb der Düse einen Innendurchmesser von 30 mm. Nach einer Aufweitung auf 90 mm (bei 290 mm unterhalb der Düse) betrug der Innendurchmesser am Ausgang 105 mm.

Dabei wurde der Innendurchmesser unter Beachtung der Strömungsgesetze stetig verändert. Das Reaktionsrohr (4) wurde aus 18 Segmenten zusammengesetzt, wobei die Segmente jeweils durch einen Distanz- und Zentrierung verbunden wurden. An diesen Stellen wurde jeweils ein Ringspalt (8) realisiert.

Die Düse (5), das Reaktionsrohr (4) und der Wärmetauscher (2) wurden aus Oxidkeramik gefertigt. Der Wärmetauscher (2a) bestand aus beschichtetem Graphit. Die große Aufweitung des Reaktorquerschnittes ist notwendig, um mit großer Verweilzeit auch das Nebenprodukt  $\text{NbO}_2\text{Cl}$  in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu überführen.

Als Temperatur des Reaktionsrohres (4) wurde  $1300^\circ\text{C}$ , gemessen an der Reaktorauswand, 400 mm unterhalb der Düse, mit dem W5Re-W26Re-Thermoelement (19), eingestellt. Der Druck im Reaktionsrohr (4) war mit dem Druck im Rückblasfilter (10) praktisch

identisch. Dieser betrug 250 mbar Überdruck. Die Reaktorwand wurde durch 18 Ringspalte (8) hindurch mit 200 NI/min  $\text{N}_2$  gespült. Unterbleibt die Spülung der Reaktorwand mit einem Inertgas, können Anwachsungen entstehen, die zum Teil sehr schnell bis zum Reaktorverschluß und damit zum Abbruch des Prozesses führen können; in jedem Fall wird aber, wegen der sich verändernden Reaktorgeometrie, ein sich ebenfalls veränderndes Produkt erzeugt. Zur Verringerung des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes wurde durch den 6. Ringspalt von unten mit einer zusätzlichen Gaseinleitvorrichtung 200 NI/min  $\text{N}_2$  in das Reaktionsrohr (4) eingeblasen. Das Produkt ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit einer einheitlichen Partikelgröße von  $\sim 45$  nm) wurde in dem Rückblasfilter (10) bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  von den Gasen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) abgetrennt.

Die Wahl dieser Temperatur erfolgte, um die Primärbelegung der sehr großen Partikeloberflächen ( $42 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mit  $\text{Cl}_2$  auf einem niedrigen Niveau zu halten.

Das so hergestellte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurde 40 min (d. h. 1950 g) im Rückblasfilter gesammelt, um dann in den Evakuierbehälter (11) überführt zu werden. In diesem Behälter wurden in einem Zeitraum von 35 min 8 Pump-Flutzyklen mit Endvakui von 0,1 mbar abs. durchlaufen. Der Behälter wurde jeweils mit Ar bis auf einen Druck von 1100 mbar abs. geflutet. Nach Ablauf von 35 min. wurde das so behandelte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver in den Abkühlbehälter (12) überführt. In diesem Behälter ist durch Einblasen verschiedener Gas/Dampfgemische auch ein gezieltes Oberflächentailoring möglich. Nach Abkühlen des Pulvers auf  $< 50^\circ\text{C}$  wurde dieses ohne Kontakt mit der Außenluft durch die Schleuse (13) in den Sammel- und Versandbehälter überführt.

Das  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver zeigte bei einer spezifischen Oberfläche von  $42 \text{ m}^2/\text{g}$ , nach BET, gemessen nach der  $\text{N}_2$ -1-Punkt-Methode (DIN 66 131), entsprechend 45 nm, eine extrem enge Kornverteilung.

Eine REM-Aufnahme dieses  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigte die sehr enge Verteilung der Partikelabmessungen und die Überkornfreiheit. Weniger als 1% der Einzelpartikel weisen danach eine Abweichung von mehr als 10% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40% von der mittleren Korngröße auf. Nach dem derzeitigen Stand der Meßtechnik lassen sich verlässliche Aussagen über eine Partikelgrößenverteilung solch extrem feiner Pulver nur über bilderzeugende Methoden (z. B. REM, TEM) erhalten.

Die Analyse dieses  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulvers ergab als Summe der metallischen Verunreinigungen 700 ppm.

#### Patentansprüche

1. Feinteilige Oxid-Keramikpulver der Metalloxide  $\text{MeO}$ , wobei

$\text{Me} = \text{Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La}$  und/oder  $\text{Y}$  ist, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der  $\alpha$ -Phase und  $\text{SiO}_2$  kristallin vorliegt,

dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Partikelgröße zwischen 1,0 nm und 500 nm aufweisen und weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60% von der mittleren Korngröße aufweisen.

2. Pulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 20% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 50% von

der mittleren Korngröße aufweisen.

3. Pulver gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1% der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 10% und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40% von der mittleren Korngröße aufweisen.

4. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße von 1 bis kleiner 100 nm beträgt.

5. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße von 1 bis kleiner 50 nm beträgt.

6. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid  $ZrO_2$  ist.

7. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid  $\alpha-Al_2O_3$  ist.

8. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen kleiner als 5000 ppm beträgt.

9. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen kleiner als 1000 ppm beträgt.

10. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen kleiner als 200 ppm beträgt.

11. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Mengen von mehr als 1 kg vorliegen.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



